ULSI 銅微細配線の形成を目的とした 中性無電解銅めっきにおけるビアフィリング特性の改善

縄舟秀美*, 樋口晋吾*, 赤松謙祐*, 内田 衛**

*甲南大学 理工学部 (〒658-8501 兵庫県神戸市東灘区岡本 8-9-1)

**石原薬品㈱ (〒652-0806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5-26)

Improvements of Via-Filling in Neutral Electroless Copper Plating for ULSI Metallization

Hidemi NAWAFUNE*, Shingo HIGUCHI*, Kensuke AKAMATSU* and Ei UCHIDA**

*Faculty of Science and Engineering, Konan University (8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-8501)

**ISHIHARA Chemicals Co., Ltd. (5-26, Nishiyanaohara-cho, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 652-0806)

The formation of LSI copper minute wiring by the electroless plating process is expected to become a dominant process for LSI interconnection because of the advantages in obtaining a film of uniform thickness on a dielectric film. Moreover, there is a possible application in three-dimensional wiring and three-dimensional mounting, which use the ball chip technology. However, the conformal deposition of metal basically takes place in electroless plating. The copper electroless deposition was done using neutral electroless plating after the copper seed layer of the silicon wafer surface had pre-adsorbed PEG 4000 under the condition of coexistence with chloride ions. In the method utilizing pre-adsorption, a minute contact hole can be filled with copper without causing a seam due to the effect of the pre-adsorbed additive. The copper film obtained from this process is advantageous in electromigration (EM) resistance, because the priority orientation the (111) plane, which is the close-packed plane of the fcc structure, is shown and the crystallite size is 37 nm. The specific resistance of the copper film is $1.85 \mu\Omega \cdot \text{cm}$.

Key Words: ULSI Metallization, Electroless Copper Plating, Cobalt(II) Reducing Agent, Via-Filling

1. 緒 言

近年、シリコン半導体デバイスの銅微細配線形成を目的とした湿式銅めっき法についての研究が盛んに行われるようになり、特に次世代の三次元微細配線の形成において無電解銅めっき法が注目されている¹⁾。しかし、現行の無電解銅めっき浴は、銅の析出にともなう水素ガスの発生による配線中へのボイドの形成が懸念されている。さらに、還元剤に発癌性のあるホルムアルデヒドが使用されていること、浴の pH が高く多量のアルカリ金属イオンを含有していることが半導体デバイスへの適用において問題となる。このような観点から、現行の無電解銅めっき浴の ULSI 銅微細配線形成プロセスへの適用は難しい。

Vaskelis らの提唱した、コバルト(II)錯体を還元剤とする中性無電解銅めっき浴は、還元剤の酸化反応にともなう水素発生がなく、中性付近で銅析出が可能である²⁾。筆者らは、この中性無電解銅めっきによる、ULSI 銅微細配線の形成について検討し、その適用の可能性を報告した^{3),4)}。しかしながら、無電解めっきでは基本的にコンフォーマルな金属の析出が生じることから、アスペクト比の大きい微細なトレンチやコンタクトホール内への銅の充填において、シームを生じ

ることが予測される。したがって、上述の目的には、無電解めっきの特徴であるコンフォーマルな析出を改善する必要がある。筆者らは、酸性硫酸銅浴からの電気銅めっき法により、微細なトレンチやコンタクトホールへの銅の完全充填において、銅シード層への添加剤の予備吸着法が有効であることを報告した⁵⁾。そのなかで、表面吸着に基づき銅析出を抑制するポリエチレングリコール(PEG)に着目し、中性無電解銅めっきへの適用について検討し、PEG の予備吸着によるウエハ表面の銅析出の抑制により、コンタクトホール内への銅の完全充填の可能性が示唆された⁶⁾。

本研究では、コバルト(II)錯体を還元剤とする中性無電解銅めっきによる ULSI 銅微細配線の形成において、ウエハ表面の銅シードに予備吸着した PEG の銅析出に及ぼす影響を電気化学的に検討するとともに、コンタクトホール内の銅の充填状態、析出銅皮膜の結晶構造、結晶子の大きさおよび比抵抗を調べ、本プロセスの ULSI 銅微細配線形成への適用の可能性について評価した。

2. 実験方法

本研究で使用した中性無電解銅めっき浴の基本組成、めっき条件および銅シードへの添加剤の予備吸着溶液の組成を表

Table 1 Basic composition of electroless copper plating bath and pre-adsorption solution of additive.

Basic bath composition	
Cu(NO ₃) ₂	0.050 mol/L
Co(NO ₃) ₂	0.15 mol/L
Ethylenediamine	0.60 mol/L
Ascorbic acid	0.010 mol/L
HCl	0.0050 mol/L
2,2'-Bipyridyl	20 mol/L
pH (adjusted with NH ₄ O ₃)	6.6
Bath temperature	50°C
Pre-adsorption solution of additive	
Polyethylene glycol 4000 (PEG)	100 mg/L
Cl ⁻	20 mg/L

1に示す。浴中の塩化物イオンが銅の析出速度および表面形態に大きく影響することから、銅塩およびコバルト塩には硝酸塩を使用した。析出速度に及ぼす各種因子の影響は、圧延銅板(表面積 4 cm²)を素材とし、めっき浴に所定時間浸漬し、めっき前後の質量変化から析出速度を算出した。析出銅皮膜の表面形態の観察には、SiO₂絶縁膜上に TaN バリア層および銅シード層をそれぞれ PVD 法にて形成したシリコンウエハをめっき素材として使用した。所定時間のめっき後の試料表面を原子間力顕微鏡(日本電子製 JSPM-4210, 以下 AFM と略)により観察した。また、析出銅皮膜中のコバルト含有量は、析出銅皮膜を 10%硝酸に溶解後、高周波プラズマ発光分光分析装置(セイコー電子工業製 SPS-7700, 以下 ICP と略)により定量した。

シリコンウエハの銅シード層への塩化物イオンおよび PEG の吸着は、ウエハを表 1 に示す PEG 4000(MW:3000, 以下 PEG と略)100 mg/L, 塩化物イオン 20 mg/L を含む予備吸着液に 5 分間浸漬し、充分水洗・乾燥後、保護層として膜厚 20 nm の白金スパッタを行った試料について、深さ方向の元素分布を高周波グロー放電発光表面分析装置(堀場製作所製 JY-5000 RF, 以下 GD-OES と略)により測定した。

局部分極曲線の測定には北斗電工製・電気化学システム HZ-3000 を使用し、直径 2 mm の白金円板電極に測定のつど 5 μm の電気銅めっきを施したものを作用極とした。対極には白金線、参照極には銀-塩化銀電極(3.3 mol/L KCl)を使用した。作用極を上記の予備吸着液に 5 分間浸漬し、充分水洗後、電位走査法(電位走査速度 10 mV/s)により局部分極曲線を測定し、予備吸着した添加剤の銅析出に及ぼす影響を調べた。局部アノード分極曲線および局部カソード分極曲線の測定には、表 1 に示した基本浴から、硝酸銅および硝酸コバルトをそれぞれ除いた溶液を使用した。

シリコンウエハ試料は、TaN バリア層および銅シード層をそれぞれ PVD 法により形成したものを使用した。銅シード層に添加剤を予備吸着後、表 1 に示した中性無電解銅めっき浴により、20 分間の無電解銅めっきを行った。コンタクトホール部の銅の充填状態は、集束イオンビーム装置(セイコーインスツルメンツ製 SMI-9000, 以下 FIB と略)を使用し、Ga⁺イオンにより特定部位をミリングすることによりコンタクトホール断面を作製し、走査型イオンビーム顕微鏡

Fig. 1 Relation between plating time and thickness of deposited copper in basic plating bath.

(以下 SIM と略)により観察した。析出銅皮膜の結晶構造、結晶子の大きさおよび比抵抗は、X 線回折装置(理学電機製 RAD-IIc)および低抵抗率計(三菱化学製 Loresta MCP-T 600)により測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 銅析出に及ぼす各種因子の影響

表 1 に示した基本めっき浴組成およびめっき条件下において、アスコルビン酸濃度を変化した場合のめっき時間と析出銅皮膜の膜厚の関係を図 1 に示す(基本浴組成: 図中の○記号)。基本めっき浴組成およびめっき条件下では、めっき時間の増大にともなう膜厚の増大が認められたことから、本浴における銅析出は本質的に自己触媒反応に基づくものと考えられる。銅析出に及ぼすアスコルビン酸の影響は顕著であり、アスコルビン酸濃度 0.005 mol/L 以下では、めっき時間の増大にともない一旦析出した銅の溶解が認められた。また、アスコルビン酸濃度 0.05 mol/L 以上では、めっき 2 時間後において浴の分解が生じた。

表 1 に示した基本めっき浴組成およびめっき条件下において、各種因子を個々に変化させ、銅の析出速度を求めた結果を図 2 に示す。硝酸銅、エチレンジアミンおよび硝酸コバルト濃度の増大にともない析出速度は増大するが、それぞれ、0.05 mol/L, 0.6 mol/L および 0.15 mol/L 以上において析出速度は一定値を示した。エチレンジアミン濃度が低い場合には、短時間で浴が分解した。塩化物イオン濃度 0.001 mol/L 以下においては銅の析出は認められず、塩化物イオン濃度の増大にともない析出速度は増大した。しかし、これにともなう析出皮膜の粗面化が認められた。析出皮膜の表面形態に及ぼす塩化物イオン濃度の影響を図 3 に示す。塩化物イオン濃度 0.005 mol/L においては平滑で密な皮膜が得られた。以上の結果より、表 1 に示した基本めっき浴組成を選定した。アスコルビン酸は浴中の Cu²⁺ イオンの一部を Cu⁺ イオンに還元する³⁾。また、還元生成した Cu⁺ イオンは塩化物イオンとの錯形成(安定度定数 $\beta_2=5.5$, $\beta_3=5.7$)により安定化しているものと考えられる⁷⁾。

3. 2 銅シード層への添加剤の予備吸着挙動

塩化物イオンと PEG を予備吸着したウエハ銅シード層の深さ方向の GD-OES 分析結果を図 4 に示す。添加剤を予備吸着していないウエハにおいては、銅シード層と白金スパッタ保護膜の界面に塩化物イオンに帰属する塩素のピークは全く認められなかった。また、炭素および酸素についても、明

Fig. 2 Deposition rate of copper when various factors were individually changed under basic plating bath composition indicated in Table 1.

Fig. 3 Effect of chloride ion concentration on surface morphology of copper deposits on silicon wafer.

確なピークは認められなかった。一方、添加剤を予備吸着したウエハにおいては、銅シード層と白金スパッタ保護膜との界面に PEG に由来する炭素、酸素および塩素のピークが観察された。塩化物イオン単独溶液、PEG 単独溶液に浸漬したウエハ銅シード層について同様に検討を行った結果、銅シード層への塩化物イオンの吸着は認められたが、PEG 単独溶液に関してはその吸着は認められなかった。以上の結果より、塩化物イオン共存下において PEG が銅シード層に吸着することが明らかとなった。これらの結果は、J. Kelly らの提唱した電気銅めっきにおける添加剤の吸着機構⁸⁾における、銅表面への塩化物イオンの特異吸着に関しては支持する結果であるが、吸着塩化物イオンを介しての二次的な Cu^+ を分子中に取り込んだ PEG の静電吸着機構に関しては疑問が残る。すなわち、本研究の添加剤の予備吸着液は塩化物イオンと PEG の混合水溶液であることから、 Cu^+ の取り込みによる PEG の正電荷の帯電は考えられないことから、PEG 分子と塩化物イオンの間の化学的相互作用の存在を考慮する必要がある⁹⁾。

3. 3 局部分極曲線に及ぼす添加剤の予備吸着の影響

銅電極および塩化物イオン共存下において PEG を予備吸着した銅電極を使用し、基本浴から硝酸銅および硝酸コバルトをそれぞれ除いた溶液について、局所アノード分極曲線および局所カソード分極曲線を測定した結果を図 5 に示す。いずれの電極においても、 -280 mV 付近からアノード電流が、 -130 mV 付近からカソード電流が流れた。塩化物イオ

Fig. 4 GD-OES depth profiling of copper seed layer on silicon wafer.

a) untreated, b) pre-adsorbed PEG and chloride ion

ン共存下において銅電極に吸着した PEG の局部アノード分極曲線に及ぼす影響はほとんど認められなかった。しかし、カソード電流が流れる全電位領域においてカソード反応を抑制し、これにともなう混成電位の卑へのシフトが生じた。これらの結果は、塩化物イオン共存下において銅電極に吸着した PEG は、還元剤であるコバルト (II) イオンの酸化反応にはほとんど関与せず、局部カソード反応である銅析出反応を抑制することが明らかとなった。

3. 4 ピアフィリングへの添加剤の予備吸着の影響

ウェハを 50% メタノール水溶液中で超音波洗浄し、20 分間の中性無電解銅めっき後のコンタクトホール FIB 断面の SIM 像を図 6 に示す。ホール径 $1\mu\text{m}$ のコンタクトホールにはボイドおよびシームの形成は認められず、銅の完全充填を確認した(図 6 上)。しかし、ホール径 450nm 以下のコンタクトホールにおいては、ボイドおよびシームの形成が認められた(図 6 下)。これらの結果は、微細ホールのフィリングに関しては、無電解めっきの特徴であるコンフォーマルな析出に起因するシームが形成することを示唆している。一方、塩化物イオン共存下において PEG を予備吸着したウェハに、同条件で 20 分間の中性無電解銅めっきを行ったコンタクトホール FIB 断面の SIM 像を図 7 に示す。ホール径 250nm のコンタクトホールへの銅の完全充填を確認した。本実験で用いた分子量 3000 の PEG 単分子の長さはおよそ 20nm であり、微細なホール内への拡散は容易でないことが予想され

Fig. 5 Effect of pre-adsorbed PEG and chloride ion on polarization curves of copper electrode.

a) pre-absorbed PEG and chloride ion, b) basic bath

Fig. 6 FIB cross-sectional images of copper deposits on untreated copper seed layer in contact holes.

Fig. 7 FIB cross-sectional image of copper deposits in contact hole using pre-adsorbed PEG and chloride ion.

Fig. 8 XRD patterns of copper deposits on copper seed layer pre-adsorbed PEG and chloride ion.

a) as plating, b) after standing for 5 days,
c) after heat-treatment in boiling water for 1 h

る。また、PEGの吸着に起因する銅析出の抑制は、物質移動が促進された場合において増大することから、ホール内部に比べ電極表面での吸着量は大きいものと考えられる。したがって、塩化物イオン共存下におけるPEGはウエハ表面に主に吸着し、ウエハ表面部における銅の析出を抑制することにより、微細ホールへの銅の完全充填が可能になるものと考えられる。以上の結果より、ウエハ銅シード層への塩化物イオン共存下におけるPEGの予備吸着は、微細なコンタクトホールへの銅の完全充填に有効な方法であることが明らかとなった。

3. 5 添加剤を予備吸着した銅シード上の析出銅皮膜の結晶構造および比抵抗

3.4に示した方法により添加剤を予備吸着したウエハ銅シード層上の中性無電解銅めっき皮膜について、室温経時および沸騰水処理のX線回折パターンおよび配向指数に及ぼす影響を図8および図9に示す。析出銅皮膜は、めっき時においてシャープな回折線を示し、(111)面への極めて強い優先配向を示した。また、室温経時および沸騰水処理にともなう結晶化度および配向指数の変化は全く認められなかった。Wilsonの積分幅法により求めた結晶子の大きさおよび皮膜の比抵抗に及ぼす室温経時および沸騰水処理の影響を図10に示す。めっき時の皮膜の結晶子は37nm、比抵抗は $1.85 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (20°C)の値を示し、いずれも室温経時および沸騰水処理にともなう変化は全く認められなかった。これらの物性値は、添加剤の予備吸着を施していない銅シード層上の中性無電解銅めっき皮膜のそれと同等であり³⁾、析出銅皮膜の物性に及ぼす銅シード層に吸着した添加剤の影響は認められなかった。

配線のエレクトロマイグレーション(EM)耐性は、最も活性化エネルギーの低い原子拡散パスの移動度に依存する。このため、結晶子の大きい(原子の拡散パスとなる粒界が少ない)配線材料が望ましい。また、銅の結晶配向に関しては、面心立方格子の最密充填面である(111)面に優先配向した銅

Fig. 9 Orientation index of copper deposits on copper seed layer pre-adsorbed PEG and chloride ion.

Fig. 10 Crystallite size and specific resistance of copper deposits on copper seed layer pre-adsorbed PEG and chloride ion.

配線は、(200)面配向に比べ高いEM耐性が得られている¹⁰⁾。このようなEM耐性に関しても、本研究の中性無電解銅めっき浴から析出した銅皮膜の有為性が伺われる。また、析出皮膜の比抵抗は、純銅の比抵抗($1.67 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)に近い値であり、微細配線材料に求められる $2.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ をクリアしている。さらに、配向指数、結晶子の大きさおよび比抵抗などの皮膜物性が室温経時にともなう変化しないことも信頼性の観点から好ましい。析出銅皮膜の純度は高く、不純物として存在するコバルトの含有量は0.02mass%程度である。電気化学的に本浴からの析出銅皮膜へのコバルトの共析は考えにくいことから、検出されたコバルトはコバルトイオンの吸着に起因するものと考えられる。

4. 結 論

コバルト(II)錯体を還元剤とする中性無電解銅めっきのピ

アフィリング特性の改善を目的として、シリコンウエハ表面の銅シード層への PEG の吸着機構および銅析出に及ぼす影響を検討した。また、コンタクトホール内の銅の充填状態、析出銅皮膜の結晶構造、結晶子の大きさおよび比抵抗を調べ、本プロセスの ULSI 銅微細配線形成への適用の可能性を評価し、以下の結論を得た。

塩化物イオン共存下において銅電極表面に予備吸着した PEG は、中性無電解銅めっきにおいて局部カソード反応である銅析出反応を抑制し、混成電位は卑にシフトした。コンタクトホール FIB 断面の SIM 像の観察結果より、予備吸着した PEG はシリコンウエハの銅シード表面部に主に吸着し、ウエハ表層部における銅析出を抑制することによる、微細ホール内における銅の完全充填の可能性が示唆された。

塩化物イオン共存下において PEG を予備吸着したウエハ銅シード上の中性無電解銅めっき皮膜は、(111)面の強い優先配向を示し、結晶子の大きさが 37 nm と大きいことから、優れた EM 耐性が期待される。また、比抵抗は $1.85 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と小さい値を示した。ウエハ銅シード層に予備吸着した PEG による、これらの皮膜物性への影響は認められなかった。

以上の結果より、ウエハ銅シード層への塩化物イオン共存下における PEG の予備吸着、および中性無電解銅めっきの

プロセスによる ULSI 銅微細配線形成の可能性が示唆された。

(Received April 14, 2003 ; Accepted July 28, 2003)

文 献

- 1) V. Dubin and Y. Shacham-Diamand ; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 898 (1997)
- 2) A. Vaskelis, H. Norkus, G. Rozovskis and H. Vinkevicius ; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **75**, 1 (1997)
- 3) 縄舟秀美, 中尾誠一郎, 水本省三, 村上義樹, 橋本 伸 ; 表面技術, **50**, 374 (1999)
- 4) 縄舟秀美 ; 表面技術, **52**, 34 (2001)
- 5) 縄舟秀美, 栗野まい子, 赤松謙祐, 水本省三, 内田 衛, 細田 勉 ; 表面技術, **53**, 59 (2002)
- 6) 樋口晋吾, 赤松謙祐, 縄舟秀美, 中尾誠一郎, 小幡恵吾 ; 第 12 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, p. 71 (2002)
- 7) L. Sillen ; Stability Constant of Metal-Ion Complex, Special Publication, No. 17, p. 285 (The Chemical Society, London, 1964)
- 8) J. Kelly and A. West ; *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3472, 3477 (1988)
- 9) F. M. Gray ; Solid Polymer Electrolytes, Fundamentals and Applications, p. 50 (VHC Publishers, Inc., New York, 1991)
- 10) 上野和良 ; 表面技術, **49**, 1177 (1998)